

Best Available Copy

POWERED BY **Dialog**

Flame resistant graft copolymers - contg. halogen-aryl substd. triamino or trimercapto tri triazine

Patent Assignee: BORG WARNER CORP

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 2705415	A	19770811				197733	B
BE 851224	A	19770809				197733	
US 4096206	A	19780620				197833	
GB 1525889	A	19780920				197838	
FR 2398740	A	19790330				197918	
FR 2400535	A	19790420				197921	
DE 2705415	C	19830303				198310	

Priority Applications (Number Kind Date): US 76656469 A (19760209)

Abstract:

DE 2705415 A

Flame-resistant materials are based on ABS graft copolymers, contg. a substd. triazine of formu which Ar is halogenated aryl and Y is S or NH). Also new are triazines of formula (I) in which of formula (II): (in which Ar' is an aryl gp. substd with iodine or 3 Br atoms).

The cpds. are more effective than known halogenated flame retardants, and require smaller amt synergistic cpds. e.g. Sb₂O₃.

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 1837006

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 400 535

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 77 02295

(54)

Composition de polymère contenant des tris(haloarylamino)triazines ou des tris (haloarylthio)triazines fournissant une aptitude au retardement d'inflammation.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.²).

C 08 L 55/02; C 08 K 5/34, 5/37;

C 09 K 3/28//C 07 D 251/38, 251/54.

(22)

Date de dépôt

27 janvier 1977, à 15 h 46 mn.

(33)

(32)

(31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande

B.O.P.I. - «Listes» n. 11 du 16-3-1979.

(71)

Déposant : Société dite : BORG-WARNER CORPORATION. Constituée selon les lois de l'Etat de Delaware, USA, résidant aux Etats-Unis d'Amérique.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Chereau et Cabinet Rodes réunis, Conseils en brevets d'invention, 107, boulevard Péreire, 75017 Paris.

Deuxième demande divisionnaire déposée le 6 novembre 1978, n. 78.31373.

La présente invention se rapporte à des compositions de retardement d'inflammation ou d'incendie. Plus particulièrement, elle se rapporte à des compositions polymères qui ont un degré élevé de retardement d'inflammation ou d'incendie par suite de la présence de certaines triazines à substitution haloaryle.

Les polymères varient largement au point de vue de la résistance à la combustion. Certains, tels que les polyoléfines, le polystyrène, les polyacrylates d'alkyle et les polyméthacrylates d'alkyle et analogues, brûlent facilement. D'autre part, le polytétrafuoroéthylène, le chlorure de polyvinylidène et le chlorure de polyvinyle ont une résistance plutôt élevée à la combustion. Il est fortement souhaitable que, pour certaines applications, un polymère ait un degré élevé de retardement d'inflammation ou d'incendie afin qu'il satisfasse à divers codes de construction, ou bien qu'il satisfasse aux normes de sécurité imposées à la fabrication de jouets, etc...

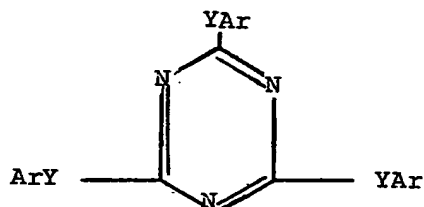
Le traitement de ces polymères plus inflammables pour augmenter leur résistance à la combustion est bien connu; ce traitement en général a impliqué l'incorporation dans la composition de polymère de proportions substantielles de trioxyde d'antimoine, de paraffines halogénées, d'hydrocarbures halogénés et d'esters constitués de phosphates à faible poids moléculaire. Cependant, ordinairement, l'utilisation efficace de ces additifs et d'autres encore a exigé leur présence à des concentrations tellement élevées que cela affectait défavorablement les propriétés souhaitables du polymère. Ainsi, des propriétés souhaitables telles que la dureté, la clarté, la résistance, l'élasticité, etc... ont diminué nettement par la présence de grandes quantités d'un produit chimique de retardement d'inflammation ou d'incendie.

Le but de la personne réalisant la formulation, dans la préparation d'une composition de polymère retardant les inflammations ou les incendies, est d'ajouter juste suffisamment de composé de retardement d'inflammation pour fournir le degré désiré de retardement d'inflammation, mais pas plus que cette quantité minima, afin de préserver autant que possible les propriétés avantageuses du polymère. Fréquemment, il n'est pas possible de choisir un produit de retardement d'inflammation qui satisfasse à ces exigences.

Les compositions actuellement utilisées à retardement d'in-

flammation ou d'incendie comprennent, en général, en plus du composé organique de retardement d'inflammation ou d'incendie, une proportion importante, c'est-à-dire 1-10 %, d'un composé minéral tel que le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3), le chlorure d'antimoine, le borax, etc... Ces composés minéraux en eux-mêmes sont relativement inefficaces comme produits de retardement d'inflammation, mais agissent de manière synergique avec le composé organique de retardement d'inflammation pour donner des résultats bien meilleurs que ceux qu'on peut obtenir par l'utilisation du composé organique seul. De loin, le plus largement utilisé de ces composés minéraux est le trioxyde d'antimoine; malheureusement, il est relativement coûteux si bien que son utilisation en grandes quantités est indésirable. Son efficacité supérieure en tant que produit synergique doit équilibrer ce facteur de prix de revient.

La présente invention se rapporte à une composition de polymère comprenant un polymère normalement inflammable et une triazine substituée ayant la formule développée :



où Ar est un groupe haloaryle et Y est S ou NH. L'halogène contenu dans ces triazines substituées est apparemment utilisé de manière plus efficace comme agent de retardement d'inflammation ou d'incendie que l'halogène dans des produits préalablement connus de retardement d'inflammation. Egalement, de plus petites quantités de produit synergique minéral sont exigées.

L'halogène du radical haloaryle est de préférence le brome ou le chlore. Alors que l'iode et le fluor sont également prévus, les triazines substituées contenant ces halogènes ne sont pas aussi efficaces que celles qui contiennent du brome ou du chlore. On préfère particulièrement les triazines substituées où chaque groupe aryle contient deux (ou davantage) atomes de brome ou de chlore. Les triazines à substitution tribromophényle et les triazines à substitution trichlorophényle sont des illustrations spécifiques de ces espèces particulièrement préférées.

Le groupe de pontage entre le noyau de triazine et chaque radical haloaryle est du soufre (S) ou le groupe imino (NH). Ces composés de triazine où le groupe de pontage est le soufre n'ont pas été jusqu'à présent indiqués dans la technique antérieure, c'est-à-dire que ce sont de nouveaux composés. Les triazines substituées où le groupe de pontage est le groupe imino et où Ar est le groupe iodo ou bromoaryle contenant au moins trois atomes de brome par groupe aryle sont également nouvelles.

Les proportions relatives des triazines de retardement d'inflammation qui doivent être utilisées dans les compositions de polymères sont, comme indiqué, le résultat d'un équilibre soigné de la quantité minima qui fournira la gamme désirée d'aptitude au retardement d'inflammation et de la quantité maxima qui n'aura pas trop d'effet contraire sur les bonnes propriétés du polymère. En général, le produit doit être présent à une concentration telle qu'il fournira environ 5 % à environ 20 % d'halogène dans la composition de polymère. Le plus couramment, la triazine de retardement d'inflammation sera présente en quantité telle que la concentration fournira environ 7 % à environ 16 % d'halogène.

Comme indiqué au préalable, un produit synergique minéral est utilisé en combinaison avec la triazine. Ces produits synergiques minéraux comprennent principalement du trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3) et du borate de sodium ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$); d'autres comprennent le pentoxyde d'antimoine (Sb_2O_5), le chlorure d'antimoine (SbCl_3), l'oxychlorure d'antimoine (SbOCl_3), le bromure d'antimoine (SbBr_3), le trioxyde d'arsenic (As_2O_3), le pentoxyde d'arsenic (As_2O_5), le borate de zinc ($\text{Zn}_3\text{B}_4\text{O}_9$), l'hydrate d'oxyde stanneux ($\text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$) et le borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

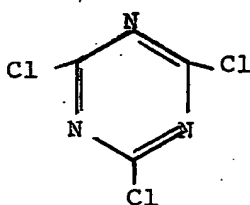
Les produits synergiques minéraux, selon une théorie, sont efficaces parce qu'ils réagissent avec la triazine de retardement d'inflammation contenant des halogènes, pour former un halogénure métallique volatil, par exemple, SbBr_3 , qui réagit avec les radicaux libres produits dans la réaction d'oxydation (combustion) et éteint ainsi la flamme.

Bien que l'utilisation de plus grandes quantités de la triazine retardant les inflammations empêche l'emploi nécessaire de produits synergiques minéraux, on préfère, dans la plupart des cas, utiliser une quantité relativement plus faible de composé de triazine

à retardement d'inflammation, en combinaison avec un produit synergique minéral. La quantité de ce produit synergique ainsi utilisée s'élèvera jusqu'à environ 15 % des compositions de polymères. De préférence, elle sera d'environ 10 %.

5 Pour avoir des résultats optima, les proportions relatives de triazine et d'oxyde d'antimoine (en tant que produit synergique) doivent être telles que le rapport entre l'halogène (dans la triazine) et l'antimoine est environ 3 : 1 sur une base molaire.

10 Les triazines de la présente invention peuvent être préparées à partir du chlorure cyanurique



15 Les atomes de chlore ci-dessus sont réactifs vis-à-vis de l'hydrogène d'un groupe NH_2 ou SH dans une aniline substituée ou un thiophénol substitué, pour donner une triazine substituée. On notera qu'une réaction complète exige trois moles d'une aniline substituée ou d'un thiophénol substitué pour chaque mole de chlorure cyanurique. Dans certains cas, la réaction se déroule en une étape, simplement en chauffant les deux produits réagissants de préférence dans
25 un solvant tel que l'o-dichlorobenzène, le tétrahydrofurane, etc... et en présence d'une matière alcaline par exemple le méthylate de sodium, le carbonate de sodium, la soude, la triméthylamine, la triéthylamine, etc...

30 Dans d'autres cas, particulièrement avec certaines triazines à substitution aminée, il est quelquefois souhaitable d'utiliser un mode opératoire en deux étapes, en formant d'abord la triazine mono- ou disubstituée, au moyen des conditions réactionnelles ci-dessus, et puis en formant la triazine trisubstituée désirée par traitement dans les conditions plus rigoureuses, à savoir en chauffant le
35 produit intermédiaire avec un excès stoechiométrique du produit réagissant aminé aromatique à substitution halogénée. Dans d'autres cas encore, la triazine trisubstituée désirée peut être préparée en une seule
38 étape, simplement en chauffant les deux produits réagissants à une

température relativement élevée, par exemple 100-200°C, avec ou sans solvant et sans matière alcaline.

Dans un autre procédé encore, la 1,3,5-triazine à substitution triarylamino, triarylthio ou triaryloxy peut être halogénée pour fournir les composés tri(haloaryliques) correspondants. La N,N',N''-triphénylmélatamine, par exemple, peut être chlorée pour produire une tri-(chlorophényl)mélatamine.

La préparation de triazines substituées comme exemples d'illustration est présentée dans les exemples suivants.

10

EXEMPLE 1

Un mélange de 28,6 g (0,0824 mole) de 2,4,6-tribromothiophénol, de 17,8 g d'une solution méthanolique à 25% du méthylate de sodium et de 550 ml de méthanol supplémentaire est chauffé à la température de reflux pendant une demi-heure et puis concentré sous vide pour former un solide marron par séchage dans un four à vide. Ce solide est dissous dans 650 ml de tétrahydrofurane et puis traité goutte à goutte, dans une atmosphère d'azote, avec une solution de 5,07 g (0,0275 mole) de chlorure cyanurique dans 50 ml de tétrahydrofurane. L'addition de chlorure cyanurique est faite pendant une période de 30 minutes à la température ambiante. Le mélange résultant est alors chauffé jusqu'à la température de reflux pendant six heures, et puis filtré. Le filtrat marron est traité par du charbon et filtré à nouveau, puis concentré au moyen d'une évaporation instantanée. Le concentré résultant est absorbé dans un petit volume de n-heptane et filtré pour fournir 25,3 g de solide beige sec qui est mélangé avec du n-heptane bouillant et filtré. Le filtrat refroidi dépose un solide qui est rassemblé sur un filtre ; il pèse 9,1 g et fond à 235-238°C. Le solide obtenu à partir de la filtration du n-heptane bouillant est traité par du charbon dans du tétrahydrofurane chaud, filtré et le filtrat concentré est filtré à nouveau pour fournir 77 g d'un solide marron, p.f. 232-236°C. Les deux fractions solides sont identifiées par analyses élémentaires et dans l'infrarouge comme étant la 2,4,6-tris(2',4',6'-tribromophénylthio)-1,3,5-triazine.

25

30

EXEMPLE 2

Un mélange de 9,4 g (0,051 mole) de chlorure cyanurique, de 43,0 g (0,152 mole) de pentachlorothiophénol, de 16,1 g (0,152 mole) de carbonate de sodium et de 300 ml de tétrahydrofurane est préparé et agité à la température de reflux sous une atmosphère d'azote

35

38

pendant 4 heures et demie, puis filtré. Le filtrat est traité avec du charbon, puis dilué avec du n-heptane et concentré au moyen d'une évaporation instantanée jusqu'à un faible volume, puis filtré à nouveau. Le solide est dissous dans 500 ml de toluène chaud, filtré et évaporé à sec; le solide pèse 28,7 g. p.f. 175-245°C. Les analyses élémentaires correspondent sensiblement aux valeurs théoriques pour la 2,4,6-tris-(pentachlorophénylthio)-1,3,5-triazine.

EXEMPLE 3

Dans une solution de 216,0 g (0,765 mole) de pentachlorothiophénol et de 77,4 g (0,765 mole) de triéthylamine dans 1.500 ml de tétrahydrofurane, sous une atmosphère d'azote, on ajoute goutte à goutte à 20-30°C une solution de 47,0 g (0,255 mole) de chlorure cyanurique dans 400 ml de tétrahydrofurane. L'addition produit une réaction exothermique et est réalisée pendant une période de 2 heures et demie, après quoi le mélange est chauffé à la température de reflux pendant 7 heures et demie. Le mélange refroidi est filtré et le solide traité avec du charbon dans 1.500 ml d'o-dichlorobenzène et filtré. Le filtrat est dilué avec du xylène et concentré à un faible volume, puis absorbé dans du n-heptane. Le mélange d'heptane est filtré pour obtenir 188,4 g d'un solide jaune pâle, p.f. 294-298°C. Par purification comme dans l'exemple 2, c'est-à-dire par dissolution dans du xylène, traitement avec du charbon, etc... on obtient 179,4 g d'un solide jaune pâle, p.f. 318-320°C. Les analyses élémentaires et dans l'infrarouge, et la détermination des poids moléculaires, sont en accord avec la structure de la 2,4,6-tris(pentachlorophénylthio)-1,3,5-triazine.

EXEMPLE 4

Un mélange de 412,3 g (1,25 mole) de 2,4,6-tribromoaniline, de 226,8 g (1,25 mole) de chlorure cyanurique, de 132,5 g (1,25 mole) de carbonate de sodium pulvérisé anhydre et de 3,5 litres de xylène est chauffé au reflux (135°C) pendant 19,75 heures sous une atmosphère d'azote. Le mélange est filtré alors qu'il est chaud (à environ 135°C), et on ajoute environ 700 ml de tétrahydrofurane durant la filtration afin de maintenir le produit organique dissous durant la filtration. Le solide insoluble d'un blanc légèrement jaune sur le filtre (contenant principalement les sous-produits minéraux) est évacué. Le filtrat jaune pâle est traité par du charbon activé, filtré pour retirer le charbon, et le filtrat concentré par distilla-

tion sous pression réduite jusqu'à un faible volume. Le résidu est refroidi et filtré pour fournir un solide de couleur blanche légèrement sale qui pèse 350,0 g après séchage jusqu'à poids constant dans un four à vide. Ce produit intermédiaire est identifié comme étant la
5 2-(2',4',6'-tribromophénylamino)-4,6-dichloro-1,3,5-triazine par son point de fusion (262-263,5°C) qui est sensiblement le même que le point de fusion d'un autre échantillon du même produit intermédiaire identifié par analyse élémentaire, poids moléculaire et spectre dans l'infrarouge. Le rendement de ce produit intermédiaire est
10 58,6 %.

Un mélange solide de 33,5 g (0,07 mole) de la 2-(2',4',6'-tribromophénylamino)-4,6-dichloro-1,3,5-triazine et de 164,9 g (0,5 mole) de 2,4,6-tribromoaniline est chauffé avec agitation dans un bain d'huile à 150-184°C pendant 12 heures. Une atmosphère d'azote
15 est maintenue au-dessus du mélange réactionnel. Par refroidissement le mélange est dilué avec 400 ml de tétrahydrofurane bouillant et filtré en fournissant 18,7 g d'un solide blanc, p.f. 308-358°C. Il est caractérisé comme étant la 2,4,6-tris(2',4',6'-tribromophénylamino)-1,3,5-triazine désirée par des analyses élémentaires.

Le filtrat de tétrahydrofurane provenant de ce qui précède est dilué avec du n-heptane et puis concentré jusqu'à ce que sensiblement tout le tétrahydrofurane ait été retiré. Du n-heptane supplémentaire est ajouté pour amener le volume total à 1200 ml; ce mélange est chauffé jusqu'à l'ébullition et filtré pour obtenir un solide
20 cristallin beige qui est encore purifié par traitement au charbon dans du tétrahydrofurane chaud. Les 35,3 g de solide sec sont mélangés avec 300 ml de toluène bouillant et filtrés pour fournir 15,6 g supplémentaire de 2,4,6-tris(2',4',6'-tribromophénylamino)-1,3,5-triazine. L'identité comme telle est indiquée par des analyses élémentaires.
25
30 res.

EXEMPLE 5

Un mélange de 92,0 g (0,42 mole) de p-iodoaniline, de 12,9 g (0,07 mole) de chlorure cyanurique et de 750 ml d'o-dichlorobenzène est chauffé sous une atmosphère d'azote à 170-177°C pendant
35 16,5 heures, puis filtré. Le solide foncé résultant est lavé avec 450 ml d'acétone chaude et 6,0 g du résidu séché sont cristallisés dans l'o-dichlorobenzène pour donner un solide poudreux blanc, p.f. 271-
38 274°C. Il est caractérisé par des analyses élémentaires comme étant

la 2,4,6-tris(p-iodophénylamino)-1,3,5-triazine.

Le reste du résidu séché est lavé avec 500 ml de tétrahydrofurane chaud pour donner 35,5 g d'un solide cristallin gris, p.f. 316-318°C. L'analyse élémentaire indique que c'est un mélange
5 2 : 1 de la 2,4,6-tris(p-iodophénylamino)-1,3,5-triazine ci-dessus et de la 2,4-bis(p-iodophénylamino)-6-chloro-1,3,5-triazine.

EXEMPLE 6

Un mélange de 75,0 g (0,299 mole) de 2,4-dibromoaniline, de 9,2 g (0,050 mole) de chlorure cyanurique et de 600 ml d'o-dichlorobenzène est chauffé à la température de reflux (178°C) sous de l'azote pendant 20 heures et demie. Le mélange de produits refroidi est filtré pour fournir un solide cristallin blanc légèrement sale, qui est lavé avec 400 ml de tétrahydrofurane chaud pour donner 24,5 g (59,5 % du rendement théorique) d'un solide cristallin blanc, p.f.
15 305-307°C. Il est dissous dans 600 ml d'o-dichlorobenzène chaud, traité avec du charbon décolorant, puis filtré et refroidi. Le filtrat refroidi dépose un précipité cristallin blanc qui est rassemblé sur un filtre p.f. 304-305°C. Les analyses élémentaires et dans l'infrarouge montrent que c'est la 2,4,6-tris(2',4'-dibromophénylamino)-
20 1,3,5-triazine désirée.

EXEMPLE 7

Un mélange de 129,1 g (0,7 mole) de chlorure cyanurique, de 74,2 g (0,7 mole) de carbonate de sodium pulvérisé anhydre et de 800 ml de xylène est chauffé avec agitation jusqu'à 85°C sous une
25 atmosphère d'azote. Dans ce mélange agité, on ajoute goutte à goutte une solution de 137,5 g (0,7 mole) de 2,4,6-trichloroaniline dans 600 ml de xylène. L'addition est terminée en 2 heures et demie et, durant ce temps, la température est 85-90°C. Ensuite, le mélange est chauffé pendant 10 minutes à environ 85°C et pendant 15,3 heures au reflux (138°C). Le mélange est filtré alors qu'il est chaud pour retirer les sous-produits minéraux (74,5 g). Le filtrat jaune clair est chauffé avec du charbon activé, filtré pour retirer le charbon, et le filtrat est concentré dans un dispositif d'évaporation instantanée jusqu'à un petit volume. Le résidu est agité avec 400 ml de n-heptane et filtré pour obtenir un solide cristallin blanc, qui pèse
35 173,8 g après séchage dans un four à vide jusqu'à poids constant. Ce solide (p.f. 200-202°C) est identifié comme étant la 2-(2',4',6'-trichlorophénylamino)-4,6-dichloro-1,3,5-triazine au moyen d'analyses
38

élémentaires, du poids moléculaire (dans une solution acétonique) et des spectres dans l'infrarouge et de résonance magnétique nucléaire. Le rendement est 72,1 %.

Un mélange de solides constitué de 346,3 g (1,763 mole) de 2,4,6-trichloroaniline et de 85,0 g (0,247 mole) de 2-(2',4',6'-trichlorophénylamino)-4,6-dichloro-1,3,5-triazine est chauffé avec agitation, sous de l'azote, à 170-173°C pendant 15 heures et demie. Le mélange de produits est déversé (à 130°C) dans 2 litres de n-heptane et filtré alors qu'il est chaud, et le solide cristallin lavé avec encore 500 ml de n-heptane chaud. Il pèse 131,6 g, p.f. 255-260°C. Son identité comme étant la 2,4,6-tris(2',4',6'-trichlorophénylamino)-1,3,5-triazine est établie par des analyses élémentaires.

EXEMPLE 8

Une solution de 279,4 g (3 moles) d'aniline dans 850 ml de tétrahydrofurane est agitée et refroidie jusqu'à 10°C sous une atmosphère d'azote. Dans cette solution froide, on ajoute peu à peu, pendant une période de 1,75 heure à 10-15°C, une solution de 92,2 g (0,5 mole) de chlorure cyanurique dans 550 ml de tétrahydrofurane. Le mélange est chauffé à la température de reflux (66°C) pendant 3 heures, refroidie dans un bain de glace jusqu'à la température ambiante, filtré et le solide blanc (chlorhydrate d'aniline) est lavé avec un litre de tétrahydrofurane chaud. Le filtrat de tétrahydrofurane et les lavages combinés sont traités avec du charbon activé, puis dilués avec 1 litre de n-heptane, et distillés pour retirer le tétrahydrofurane et la majeure partie de l'heptane. Le résidu est filtré, en fournissant 159,5 g de trianilide cyanurique (rendement 90,1 %), p.f. 224-229°C. Il est purifié par traitement avec du charbon activé dans 1 litre de tétrahydrofurane chaud, en diluant avec 1 litre de n-heptane, et en concentrant jusqu'à un faible volume. Le résidu est filtré pour obtenir un solide cristallin de couleur beige pâle pesant 120,5 g, p.f. 229-234°C. Les analyses élémentaires, la détermination du poids moléculaire (en solution dans le tétrahydrofurane) et le spectre dans l'infrarouge confirment son identité comme étant la N,N',N''-triphénylmélatamine ($C_{21}H_{18}N_6$). Le produit peut être encore purifié par cristallisation dans du toluène, p.f. 235,5-237,5°C.

70,0 g (0,1975 mole) de la N,N',N''-triphénylmélatamine indiquée ci-dessus sont mélangés avec 1,5 litre d'acide acétique glacial à la température ambiante. Dans ce mélange, on ajoute 298,3 g (1,866 mole) de brome liquide goutte à goutte à 20-30°C pendant une

période de 85 minutes. Après qu'environ trois quarts de la quantité totale de brome ont été ajoutés, il se forme un précipité volumineux et, là-dessus, on ajoute encore 0,7 litre d'acide acétique glacial, puis l'addition de brome est terminée. Le mélange résultant est chauffé à 30-70°C pendant deux heures et à 70°C pendant six heures, puis filtré, et le solide orange pâle lavé avec 3 litres d'eau déminéralisée en trois parties égales. Le filtrat d'acide acétique et les lavages aqueux combinés sont emmagasinés pour l'isolement du produit de l'exemple 9.

Le solide orange pâle est lavé avec 1 litre d'un mélange de tétrahydrofurane et d'acétone. Le solide non dissous à couleur blanche légèrement sale pèse 95,3 g (rendement 72,0 %), p.f. 334-339°C. Il est identifié par analyses élémentaires, et spectre dans l'infrarouge et de résonance magnétique nucléaire comme étant la 2,4-bis(p-bromophénylamino)-6-(2',4'-dibromophénylamino)-1,3,5-triazine ($C_{21}H_{14}N_6Br_4$).

EXEMPLE 9

Le filtrat d'acide acétique et les lavages aqueux combinés de l'exemple 8 sont dilués avec un volume approximativement égal d'eau froide. Le mélange est filtré pour obtenir un solide pulvérisé de coloration orange foncé, pesant 27,0 g, p.f. 262-278°C. Ce solide est lavé avec 400 ml d'un mélange de tétrahydrofurane et d'acétone. Le résidu non dissous pèse 9,0 g, p.f. 288-293°C. C'est un solide cristallin de coloration blanche légèrement sale, que les analyses élémentaires présentent comme étant la 2-(p-bromophénylamino)-4,6-bis(2',4'-dibromophénylamino)-1,3,5-triazine ou $C_{21}H_{13}N_6Br_5$.

L'aptitude au retardement d'inflammation d'une matière plastique peut être déterminée au moyen du test de Underwriters Laboratories UL-94. Le spécimen expérimental mesure 12,7 cm x 1,2 cm x 1,6 mm; il est suspendu verticalement à une hauteur mesurée au-dessus de la flamme d'un bec Bunsen. Après 10 secondes, la flamme est retirée et la durée de l'inflammation du spécimen expérimental est notée. Immédiatement, la flamme est placée de nouveau sous le spécimen et, après 10 secondes, la flamme est de nouveau retirée et la durée de l'inflammation et de l'incandescence est notée. Cinq spécimens expérimentaux sont ainsi testés et les résultats de tous les cinq tests sont considérés dans la détermination d'une évaluation pour la matière plastique.

On note ce qui suit : (1) la durée de l'inflammation après la première application de flamme; (2) la durée de l'inflammation après la seconde application de flamme; (3) la durée de l'inflammation plus de l'incandescence après la seconde application de flamme; (4) le fait que les spécimens brûlent ou non jusqu'à leur point de suspension; et (5) le fait que des spécimens laissent ou non s'égoutter des particules enflammées qui enflamment un morceau de coton placé 30 cm en-dessous du spécimen expérimental. L'évaluation la plus élevée donnée à une matière est "V-O". Elle indique que (1) aucun spécimen ne brûle avec une combustion flamboyante pendant plus de 10 secondes après chaque application de la flamme expérimentale; (2) la matière n'a pas un temps de combustion dû à l'inflammation dépassant 50 secondes pour les 10 applications de flamme pour chaque série de 5 spécimens; (3) aucun spécimen ne brûle avec combustion flamboyante ou avec écoulement jusqu'à la pince de retenue; (4) aucun spécimen ne laisse tomber de particules enflammées qui brûlent le coton sec sous le spécimen; et (5) aucun spécimen ne rougeoit pendant plus de 30 secondes après le second enlèvement de la flamme.

L'évaluation la plus élevée suivante est "V-1". Elle indique que (1) aucun spécimen ne brûle avec une combustion flamboyante pendant plus de 30 secondes après chaque application de la flamme expérimentale; (2) la matière n'a pas un temps de combustion flamboyante dépassant 250 secondes pour les 10 applications de flamme pour chaque série de 5 spécimens; (3) aucun spécimen ne brûle avec une combustion flamboyante ou avec écoulement jusqu'à la pince de retenue; (4) aucun spécimen ne laisse s'égoutter des particules flamboyantes qui enflamment le coton sec placé sous le spécimen; et (5) aucun spécimen ne rougeoit pendant plus de 60 secondes après le second enlèvement de la flamme.

L'évaluation la plus faible donnée à une matière dans ce test est "NSE" (non auto-extinguible). Elle indique que la matière n'a pu satisfaire à un ou plusieurs des critères pour le test vertical UL-94.

Un autre test pour déterminer l'inflammabilité d'une matière plastique mesure la concentration minima d'oxygène qui entretiendra juste la combustion. Ce test est un test ASTM D 2863-70. Il est réalisé dans une colonne de verre où la concentration d'oxygène

est modifiée jusqu'à ce qu'on ait trouvé la concentration qui entretiendra juste la combustion d'un spécimen expérimental, pendant 3 minutes ou jusqu'à ce que 50 mm du spécimen aient brûlé. Le spécimen expérimental a une longueur de 70-150 mm x 6,5 mm de largeur x 3,0 mm d'épaisseur. Cette concentration d'oxygène est appelée l'indice d'oxygène. Un indice d'oxygène élevé indique un spécimen à fort retardement d'inflammation.

La formulation des compositions polymères de retardement d'inflammation basées sur les triazines substituées ici est présentée dans le tableau I.

TABLEAU I

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4	Exemple 6
ABS a)	70,00	80,00	100,00	100,00	100,00
CPE b)	3,50	4,00	5,00	5,00	5,00
Sb ₄ O ₆	5,25 (4,6% de Sb)	12,00 (8,1 % de Sb)	10,70 (6,0% de Sb)	7,70 (4,6% de Sb)	7,90 (4,6% de Sb)
Stéarate de Mg	0,525	0,60	0,75	0,75	0,75
Maléate de dibutylétain	0,875	1,00	1,25	1,25	1,25
Polyéthylène glycol	0,175	0,20	0,50	0,50	0,50
Echantillon de produit de retardement d'inflammation	15,80 (10,5% de Br)	26,30 (12,2% de Cl)	31,10 (12,0% de Cl)	24,70 (11,5% de Br)	27,90 (11,3% de Br)

a) un copolymère greffé de 51,5 % de styrène et de 28,5 % d'acrylonitrile sur 20 % de polybutadiène.

b) Polyéthylène chloré contenant 36 % de chlore.

L'échantillon de "produit de retardement d'inflammation" dans chaque cas ci-dessus (tableau I) est le produit obtenu par le mode opératoire de l'exemple indiqué.

Les propriétés de retardement d'inflammation de ces compositions sont présentées par les données indiquées dans le tableau II.

TABLEAU II

Echantillon	Evaluation	MBT x	ABT x	I.O. x
Exemple 1	V-O	2 s	1,1 s	-
Exemple 2	V-O	3 s	2,2 s	-
Exemple 3	V-O	2 s	0,9 s	25,5
Exemple 4	V-O	1 s	0,3 s	30,5
Exemple 6	V-O	2 s	0,9 s	29,5

MBT x - temps de combustion maxima après enlèvement de la source d'inflammation;

ABT x - temps de combustion moyen après enlèvement de la source d'inflammation;

I.O.x - indice d'oxygène

L'efficacité de la 2,4,6-tris-(pentachlorophénylthio)-1,3,5-triazine, préparée comme dans l'exemple 3, à diverses concentrations et suivant divers rapports de concentrations par rapport à la concentration de l'oxyde d'antimoine, est présentée dans le tableau III qui montre les diverses compositions et les données expérimentales résultant de l'expérimentation de ces compositions. Dans chaque cas, la composition est identique à celle de l'exemple 3 du tableau I sauf en ce qui concerne les quantités d'"échantillon" et de " Sb_4O_6 ".

TABLEAU III

Quantités		Evaluation	MBT	ABT	I.O.
Echantillon	Sb_4O_6				
30,1	6,9	V-O	2	1,3	25,5
29,1	3,3	V-O	7	2,5	25,5
24,3	8,4	NSE ^{d)}	-		26,0
18,3	6,3	NSE	-		25,0
13,0	4,5	NSE	-		26,5

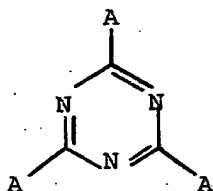
d) Non auto-extinguible.

Les résultats expérimentaux comparatifs présentant l'efficacité relative des triazines substituées de la présente invention et de celles (analogues oxygénés) de la technique antérieure sont présentés dans le tableau V. Dans chaque cas, la composition de polymère contient les composants suivants :

	<u>Parties</u>	<u>Composants</u>
	100	ABS
	5,0	CPE
	0,75	Stéarate de Mg
5	1,25	Dimaléate de dibutylétain
	0,50	Polyéthylèneglycol

plus, bien sûr, la triazine substituée et, dans la plupart des cas, du trioxyde d'antimoine. Les compositions des triazines (présentées dans le tableau IV) se conforment à la formule :

10



15 la structure de A étant indiquée dans le tableau IV; le nombre suivant immédiatement la structure indiquée désigne la quantité de triazine caractérisée par cette structure.

TABLEAU IV

20	N°	A (parties)	% d'halogène	Sb ₄ O ₆ (parties)	% de Sb
	1.	2,4,6-Br ₃ C ₆ H ₂ O-(33,5)	16	0	0
	2.	2,4,6-Br ₃ C ₆ H ₂ NH-(33,3)	16	0	0
	3.	2,4,6-Br ₃ C ₆ H ₂ O-(13,0)	7	7,7	5
25	4.	2,4,6-Br ₃ C ₆ H ₂ S-(14,0)	7	7,7	5
	5.	2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂ O-(30,8)	10	8,8	5
	6.	2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂ NH-(30,6)	10	8,8	5
	7.	Cl ₅ C ₆ O-(29,0)	12	10,6	6
	8.	Cl ₅ C ₆ S-(31,1)	12	10,7	6

TABLEAU V

30

	N°	Evaluation du test UL-94	ABT	MBT	I.O.
	1.	V-1	7,0	19	24,5
	2.	V-1	4,1	12	25,0
	3.	V-O	0,9	2	26,0
	4.	V-O	1,1	3	27,5
35	5.	NSE	-	-	24,5
	6.	V-1	8,1	15	27,5
	7.	V-O	2,7	5	25,5
38	8.	V-O	0,9	2	25,5

On notera, dans chaque comparaison, que les triazines contenant du soufre et les triazines contenant des groupes imino sont ordinairement supérieures et au moins égales aux analogues contenant de l'oxygène par rapport aux propriétés de retardement d'inflammation.

Toutes les parties et tous les pourcentages ici sont en poids, sauf indication contraire expresse.

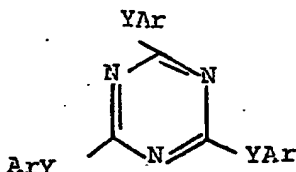
Les dérivés de triazine des exemples 5 et 8 sont également testés dans des compositions polymères par des procédés semblables à ceux indiqués ci-dessus, et on observe des améliorations de l'aptitude au retardement d'inflammation.

L'appréciation de certaines des valeurs de mesures indiquées ci-dessus doit tenir compte du fait qu'elles proviennent de la conversion d'unités anglo-saxonnes en unités métriques.

La présente invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation qui viennent d'être décrits, elle est au contraire susceptible de variantes et de modifications qui apparaîtront à l'homme de l'art.

REVENDICATIONS

1 - Composition polymère, caractérisée en ce qu'elle renferme un copolymère greffé d'ABS et une triazine substituée ayant la formule développée :



où Ar est le même radical carbocyclique haloarylique ou un radical carbocyclique haloarylique différent et Y est S ou NH.

- 2 - Composition polymère selon la revendication 1, caractérisée en ce que Ar est un groupe carbocyclique bromoarylique.
- 3 - Composition polymère selon la revendication 1, caractérisée en ce que Ar est un groupe carbocyclique chloroarylique.
- 4 - Composition polymère selon la revendication 1, caractérisée en ce que Ar est un groupe carbocyclique polyhaloarylique.
- 5 - Composition polymère selon la revendication 1, caractérisée en ce que Ar est un groupe carbocyclique tribromoarylique.
- 6 - Composition polymère selon la revendication 1, caractérisée en ce que Y est NH.
- 7 - Composition polymère selon la revendication 6, caractérisée en ce que Ar est un groupe carbocyclique bromoarylique.
- 8 - Composition polymère selon la revendication 7, caractérisée en ce que Ar est un groupe carbocyclique tribromoarylique.
- 9 - Composition polymère selon la revendication 1, caractérisée en ce que Y est S.
- 10 - Composition polymère selon la revendication 9, caractérisée en ce que Ar est un groupe carbocyclique bromoarylique.
- 11 - Composition polymère selon la revendication 10, caractérisée en ce que Ar est un groupe carbocyclique polybromoarylique.
- 12 - Composition polymère selon la revendication 9, caractérisée en ce que Ar est un groupe carbocyclique chloroarylique.
- 13 - Composition polymère selon la revendication 1, caractérisée en ce que Ar est un groupe carbocyclique iodoarylique.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.